

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平2-40379

⑤Int. Cl.⁸ 識別記号 庁内整理番号 ②④公告 平成2年(1990)9月11日
 B 01 J 27/32 Z 6750-4G
 C 07 C 5/27 7537-4H
 // C 07 B 61/00 3 0 0

発明の数 1 (全5頁)

⑬発明の名称 異性化触媒の再活性化方法

①特 願 昭56-122280

⑥公 開 昭58-24351

②出 願 昭56(1981)8月4日

④昭58(1983)2月14日

⑦発 明 者 藤 宗 篤 雄 神奈川県横須賀市三春町4の25
 ⑦発 明 者 大 森 直 神奈川県横浜市旭区白根町1303
 ⑦発 明 者 野 村 宗 市 東京都江戸川区東小松川5の995
 ⑦出 願 人 日本石油株式会社 東京都港区西新橋1丁目3番12号
 ⑦代 理 人 弁理士 野村 滋 衛
 審 査 官 山 岸 勝 喜

1

⑭特許請求の範囲

1 活性アルミナおよび該活性アルミナに担持されたフッ素および塩素よりなり、該フッ素および塩素の担持量は全触媒の重量に基づいて、フッ素が0.3~1.0%、そして塩素が0.6~2.0%である直鎖脂肪族オレフィン

を分枝脂肪族オレフィンに変換せしめる異性化触媒を再活性化するに当つて
 (i) まず当該触媒を分子状酸素を含む不活性ガスを用いて加熱下で処理し反応中に付着した分子量の大きい炭化水素類を燃焼により除去し、

(ii) 次に燃焼処理後の触媒中のフッ素および塩素含有量を測定し、

(i) 燃焼処理後の触媒のフッ素含有量が新触媒の70%以上の場合は水分を50ないし1000ppm、含んだ不活性ガスあるいは非還元性ガス中に塩素あるいは塩素化合物、またはこれらの混合物を同伴させて触媒をハロゲン化処理して反応中および燃焼工程中に失われた塩素を補い、あるいは

(ii) 燃焼処理後のフッ素の含有量が新触媒の70%未満の場合は水分を50~1000ppm含んだ不活性ガスあるいは非還元性ガス中に塩素とフッ素、塩素とフッ素化合物、塩素化合物とフッ素、塩素化合物とフッ素化合物あるいは分子内に塩素とフッ素をともに含有する化合物

2

を同伴させて触媒をハロゲン化処理することにより反応使用中および燃焼工程中に失われた塩素およびフッ素を補うこと

を特徴とする異性化触媒の再活性化方法。

2 直鎖および分枝の各脂肪族オレフィン、炭素数が4~5である特許請求の範囲第1項記載の触媒の再活性化方法。

3 触媒は、更に、シリカ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、クロミア、トリア、モリブデナ、酸化タングステンおよび酸化鉄からなる群から選ばれた1種または2種以上の酸化物を含有する特許請求の範囲第1項または第2項に記載の触媒の再活性化方法。

発明の詳細な説明

15 本発明は失活した直鎖脂肪族オレフィンの異性化触媒、殊に活性アルミナにハロゲンを担持させた型の異性化触媒の再活性化法に関する。さらに詳しくは該触媒組成物を分子状酸素を含む不活性ガスで加熱処理した後に、不活性ガスあるいは非還元性ガスに同伴させたハロゲン化合物でハロゲン化処理することを特徴とする異性化触媒の再活性化法に関する。

先に本発明者らは特開昭56-28646号公報において分枝構造の少ない脂肪族オレフィンから分枝構造をより多く含む脂肪族オレフィンに異性化す

3

るに適した触媒およびその製造方法を開示した。そこに開示した触媒は、活性アルミナに担持されたフッ素および塩素よりなり、該フッ素および塩素の担持量は、全触媒の重量に基づいて、フッ素が0.3~1.0%、そして塩素が0.6~2.0%であることを特徴とする。

この触媒はこれまで公知の触媒と比較すると触媒活性が大幅に改善され、触媒寿命が著しく延長されたが、長期間使用すると触媒上への高分子量の炭化水素の蓄積や触媒中に含まれるハロゲンの離脱などが起こり活性が低下する。

本発明の目的は活性が低下した骨格異性化触媒の再活性化方法を提供することにある。

上記、本発明の目的は活性アルミナおよび該活性アルミナに担持されたフッ素および塩素よりなり、該フッ素および塩素の担持量は全触媒の重量に基づいて、フッ素が0.3~1.0%、そして塩素が0.6~2.0%である、直鎖脂肪族オレフィンを分枝脂肪族オレフィンに変換せしめる異性化触媒を再活性化するに当って

(i) まず当該触媒を分子状酸素を含む不活性ガスを用いて加熱下で処理し反応中に付着した分子量の大きい炭化水素類を燃焼により除去し、
(ii) 次に燃焼処理後の触媒中のフッ素および塩素含有量を測定し、

(i) 燃焼処理後の触媒のフッ素含有量が新触媒の70%以上の場合は水分を50ないし1000ppm、含んだ不活性ガスあるいは非還元性ガス中に塩素あるいは塩素化合物、またはこれらの混合物を同伴させて触媒をハロゲン化処理して反応中および燃焼工程中に失われた塩素を補い、あるいは

(ii) 燃焼処理後のフッ素の含有量が新触媒の70%以下の場合は水分を50~1000ppm含んだ不活性ガスあるいは非還元性ガス中に塩素とフッ素、塩素とフッ素化合物、塩素化合物とフッ素、塩素化合物とフッ素化合物あるいは分子内に塩素とフッ素をともに含有する化合物を同伴させて触媒をハロゲン化処理することにより反応使用中および燃焼工程中に失われた塩素およびフッ素を補うこと

を特徴とする異性化触媒の再活性化方法によつて達成できる。

まず触媒の高分子量の炭化水素類を燃焼させて

4

除去するのは分子状酸素、たとえば空気、酸素を不活性気体中に同伴させ触媒と接触させることにより行われ、通常酸素の濃度と量は触媒層の温度が350~550℃、好ましくは350~500℃の範囲になるように調節される。調節された燃焼は酸素を低濃度、例えば1モル%以下、とした不活性気体、たとえば窒素、炭酸ガスあるいはこれらの混合物によつて開始される。低濃度酸素の気体により触媒上の大部分の高分子量の炭化水素類を除去した後、さらに確実に除去するために酸素濃度を若干上げて行うのが良いが温度が所定値を超えないよう慎重に行う必要がある。この操作の終了は出口ガス中の炭酸ガス濃度を測定することにより確認されるが、通常出口の炭酸ガス濃度が入口ガスの濃度の数倍以内のところで終了される。

次いで、触媒床温度を次のハロゲン化の工程の200~500℃の所定温度より20~50℃まで下げ、流通気体を水分50~1000ppm好ましくは100~500ppm含有した非還元性気体、たとえば窒素、空気およびこれらの混合物に切り換える。次いでハロゲン化処理を行う。ハロゲン化処理は燃焼終了後の触媒中のフッ素および塩素の含有量を堪案して行われる。通常ハロゲンは反応中および燃焼工程中の両操作で失われる。塩素とフッ素ではフッ素は活性アルミナとの結合性が強く脱離性が少ないのに対し、塩素は活性アルミナとの結合力がフッ素より弱く、フッ素に比べて脱離量が多い傾向にある。そこで塩素は触媒の再活性化毎に補充する必要があるが、フッ素は触媒中の含有量が活性を発揮させるに十分でない値まで低下した場合に初めて補給される。したがって、ハロゲン化工程は次の2つのケースがある。(1)塩素のみ補給する。(2)フッ素と塩素をともに補給する。塩素とフッ素を補給する場合は燃焼後の触媒中のフッ素の含有量が新触媒の70%以下に減少している時に行われ、70%以上の時は塩素のみの補給が行われる。

まず塩素のみの補給は次に例示するような塩素および塩素化合物により気相で行われる。適当な塩素化処理方法は塩素および塩素化合物の気流を単独に、あるいは窒素のような不活性気体あるいは空気のような非還元性気体と同伴させて希釈し処理する担体活性アルミナ上を通過させる方法である。この塩素化条件の主要な因子は温度および

5

処理時間であり、これらは担持される塩素の量に影響を与える。さらに担持される塩素の量は使用される活性アルミナの種類、量、物理的性状および形状により影響され、使用される塩素および塩素化合物の種類、流量、さらに希釈剤の種類や量などにも影響される。

活性アルミナの適当な塩素化処理温度は200ないし500℃好ましくは350ないし450℃である。

また塩素化処理時間は担持される塩素の所要量により正確に決められるが、通常数分ないし数時間の間である。

窒素のような不活性気体あるいは空気のような非還元性気体で希釈した塩素および塩素化合物を用い塩素化処理を行う場合、希釈倍率はいかほどでも良いが塩素および塩素化合物に対して10～1000倍が实际的である。このように、塩素および塩素化合物を希釈して用いることにより、塩素化処理温度を調節することができる。また塩素化処理に際して反応を温和にし、塩素をより均一に担持させるために同伴ガス中に水分を共存させても良く、その場合処理ガス中に5ないし1000molppm好ましくは10ないし500molppm共存させるものが良い。さらに塩素化処理の温度調節をより容易にし、さらに塩素をより均一に触媒に担持させるには、活性アルミナを流動状態にして塩素化処理するのが好ましいが固定床で行うこともできる。

また塩素化処理する場合の圧力は特に制限されないが、用いられる塩素および塩素化合物がその圧力下で触媒上に凝縮してしまうような圧力は避けるのが望ましく、常圧付近で行われるのがより好ましい。

塩素化合物としては四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、塩化エチル、塩化イソプロピル、塩素トールエン、トリクロロエチレンおよび塩化水素などが好ましく用いられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

次に反応と再活性化を数多く繰り返して行くと、触媒中のフッ素は徐々に失われるが、その量が新触媒の70%以下に減少するとイソブチレンの生成量が低下し始める。そこで触媒の燃焼処理工程終了後に触媒中のフッ素および塩素の含有量を測定してフッ素の含有量が新触媒の70%以下に減少していることが判明したらフッ素および塩素を

6

ともに補給するハロゲン化処理を行う。そのハロゲン化処理工程は上に述べた塩素のみの塩素化処理方法と用いられるハロゲン化合物が異なるだけで同様な方法で行われる。用いられるハロゲン化合物は燃焼工程終了後の触媒のフッ素および塩素の含有量により適宜選択される。

すなわち、新触媒のフッ素および塩素の含有率 a および b wt% と燃焼処理後の各々の含有率 a' および b' wt% との各々の差、フッ素 $(a - a')$ wt% および塩素 $(b - b')$ wt% に見合つただけのハロゲンが各々補給される。ここでいう a および b は用いるアルミナおよびハロゲン化処理条件などで最適値が異なるが触媒重量当り塩素0.6～2.0wt%、フッ素については0.3～1.0%の範囲である。

ハロゲン化合物としてはたとえば、塩素とフッ素、塩素とフッ素化合物、塩素化合物とフッ素あるいは塩素化合物とフッ素化合物を混合させたものあるいは分子内に塩素とフッ素をともに含有する化合物などがあげられる。

フッ素化合物としてはたとえば四フッ化炭素、ジクロロメタン、フッ化エチル、フッ化イソプロピル、フッ化トールエン、トリクロロエチレン、およびフッ化水素などがある。

分子内に塩素とフッ素をともに含有する化合物とは通常フロン類と呼ばれているものであり、たとえば、 CHClF_2 、 CCl_2F_2 、 CClF_3 、 CHCl_2F 、 CCl_3F 、 CH_2ClF 、 $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CCl}_3\text{F}-\text{CCl}_3$ および $\text{CF}_3-\text{CClF}_2$ などがある。フロン類は単独か、あるいはハロゲンの補給必要量に見合つて適宜混合するか、あるいはこれらに四塩化炭素、塩素、塩化水素、フッ素、フッ化水素などを混合して用いることが好ましい。

本発明の再活性化処理で再生された触媒により異性化される直鎖脂肪族オレフィンとは通常、炭素数4～24、好ましくは4～6の脂肪族オレフィンであつて、単一の化合物であつても、2種以上の混合物であつても良く、さらに他の飽和炭化水素類との混合物も好ましく用いられる。さらに好ましくはこの異性化処理の前に原料中のアセチレンあるいはジェン類が抽出あるいは選択的水素化反応などにより全くあるいはほとんど除去されることが触媒の活性持続性の面からも好ましい。

本発明で得られる触媒はノルマルブテンをイソ

ブテンに異性化する場合に最も好ましく用いられ、ノルマルペンテンをイソペンテンに異性化する場合にも好適である。

本発明によつて得られる触媒を用いる異性化反応は、脂肪族オレフィンを単独又はこれを含む炭化水素類混合物をそのまま反応させても良いが、窒素、二酸化炭素、ヘリウムあるいは水素などの希釈ガスと混合して用いても良い。反応は温度200℃ないし600℃、好ましくは350℃ないし550℃において行なわれる。反応温度が200℃よりも低い場合には充分な反応が起らず、600℃より高い場合には、不均化、水素移行および分解などの副反応が著しくなる。

圧力は大体大気圧付近が用いられるが反応気体が気相を保つに足る圧力であればどの圧力を採用しても良い。ガス空間速度（GHSV）で表わした原料供給速度は脂肪族オレフィンを基準として100ないし10000V/V/hrであるが、より好ましくは300ないし3000V/V/hrが良い。さらに反応中に少量の水分を共存させることにより、異性化反応の選択性を向上させることができる。

なお、本発明の方法による該触媒を用いるオレフィンの異性化を行うにあたり担体あるいは触媒は固定床または流動床のいずれによつて使用してもよく、反応は気相で行なうことが好ましい。

以上説明したように本発明による方法で再活性化処理した触媒は直鎖脂肪族オレフィンから分枝脂肪族オレフィンを得る異性化反応に対して新触媒と同等の著しく大きい活性を示し、触媒活性の持続性が良好で、活性の安定性が高く、しかもさらに再活性化処理をくり返してもその優秀性に変わりはない。

次に実施例を示して本発明を具体的に説明する。

実施例 1

市販のKetjenBタイプアルミナ（X線回析ではベーマイト、 Na_2O 0.07、 SO_4 0.8、 SiO_2 0.9、 FeO 0.03重量%、表面積340 m^2/g ）を2 $\text{mm}\phi\times 2\text{mm}$ のタブレットに圧縮成型し、さらに20~30メッシュに破碎した後、空気雰囲気下で500℃、4hr焼成し、冷却後100時間空气中に放置した。放置後秤量すると10.8wt%の重量増加が認められた。放置後やはり空気雰囲気下で500℃、4hrさらに焼成し、放置中に吸着した水分のほとんどを脱離し

た。焼成後空气中に72時間放置し再度水分を吸着させた。このアルミナは再度の焼成時に比べ10.4wt%の重量の増加が認められた。放置後11gを石英製反応管に充てんして500℃、1.5時間窒素を250 ml/min の流量で流しながら乾燥した後、 CCl_2F_2 ガスを2.5 ml/min の流量で水分200ppm含んだ窒素250 ml/min とともに20分間通過させてハロゲン化処理を行つた。処理後の触媒中のフッ素含有量は0.70wt%塩素含有量は1.18wt%であつた。この触媒をA-1とする。

A-1触媒を用いて1-ブテンの異性化反応を行つた。原料として純度98.1モル%の1-ブテン（他に1.5モル%のn-ブタンを含む）を窒素で2倍に希釈したものを用い、反応温度400℃で、GHSV1000で常圧で反応を行つた。

反応開始5時間後の出口ガスの組成は C_4 4.3、n-ブテン60.2、i-ブテン30.9、n-ブタン0.8、および C_4 3.8wt%であつた。また、反応開始50時間後の出口ガスの組成は C_4 2.0、n-ブテン68.5、i-ブテン27.5、n-ブタン0.9、および C_4 1.1wt%であり、反応初期に比べ活性の低下がみられた。そこで原料ガスを止め、窒素を流しながら温度を300℃まで下げてから2%酸素入りの窒素を用いて徐々に温度を上げ500℃でGHSV1000の条件で触媒上の高分子量の炭化水素が燃焼し除去され、出口の二酸化炭素がほとんど認められなくなるまで行う。ここで触媒には0.67wt%のフッ素と0.74wt%の塩素を含む。その後温度を340℃まで下げて流体を200ppm水分を含んだ窒素に切り変える。その窒素の一部を0℃に冷やした四塩化炭素中を通過させて、四塩化炭素を同伴させ、触媒と5分間接触させる。このとき触媒層の温度は350℃に上昇した。四塩化炭素処理後の触媒の塩素含有量は1.24wt%となつた。この触媒をA-2とする。

A-2触媒を用いて上のA-1触媒と同じ条件で反応を行つた。反応開始5時間後の出口ガスの組成は C_4 4.0、n-ブテン59.6、i-ブテン31.3、n-ブタン1.1、および C_4 4.0wt%でありA-1触媒とほぼ同等の活性が得られ本発明の再活性化方法が優れた方法であることが示された。

実施例 2

Conclea社より入手したDispural（ベーマイト $\alpha\text{-AlOOH}$ ）粉末に水を20wt%加えて、ニード

ーで混練りした後1.5mm径に押し出し成型する。成型後一昼夜風乾し、150℃でさらに一昼夜乾燥する。乾燥物を電気炉に入れ空気流通下で500℃で4hr焼成する。冷却後これを取り出し、空气中で二昼夜放置する。放置後の重量は焼成直後に比 5
べて約10wt%増加していた。これを再び電気炉で空気流通下で500℃で4hr焼成し、冷却後取り出し空气中で二昼夜放置する。これをアルミナIとする。このアルミナIの含水率は約8wt%であった。

このアルミナIを30~60メッシュに破碎し、これを約35φ採りパイレックス製の流動層ハロゲン化装置(35mmφ×300mm)に入れ、水分200ppm含んだ窒素を下部より240ℓ/hr流がしながらアルミナを流動させ温度を340℃まで昇温する。そこ 10
へ、ガス状フロン-12(CCl₂F₂)を6.3ml/minの速度で窒素に同伴させる350℃で24分間流して触媒のハロゲン化を行った。この触媒の塩素は1.12wt%、フッ素は0.58wt%であった。この触媒をB-1とする。

B-1触媒を用いて1-ブテンの骨格異性化反応を行った。原料として純度98.1vol%の1-ブテンを用い、これを窒素で等量に希釈した。反応温度は400℃、GHSV(1-ブテン)は1000で常圧で反応を行った。反応結果を表1に示す。

表1 反応結果出口ガス組成(wt%)

	5時間後	30時間後	30時間後
<C ₄	5.2	2.0	1.6
C ₄ s	1.5	0.5	0.2
n-C ₄ s	51.6	64.2	67.9
i-C ₄	36.0	31.2	29.8
>C ₄	5.7	2.1	0.5

反応時間50時間後では反応初期に比べ活性低下がみられた。そこで実施例1で用いたのと同様な方法で触媒中の高分子量の炭化水素の除去および四塩化炭素による触媒の塩素の補給を行った。この触媒をB-2とする。各段階のハロゲンの分析 40
値を表2に示す。

表2 触媒中の塩素およびフッ素の分析値

	新触媒	反応50時間使用後	触媒を燃焼処理後	四塩化炭素処理後
触媒中の塩素(wt%)	1.12	0.87	0.67	1.16
触媒中のフッ素(wt%)	0.58	0.57	0.55	0.55

B-2触媒を用いて実施例1と同じ方法、条件で反応を行った。反応5時間後の出口ガス組成は<C₄5.6、C₄1.6、n-C₄50.8、i-C₄36.2、および>C₄6.8wt%であった。

実施例 3

実施例2で示したB-2触媒50時間反応に使用したものを用いて(ハロゲンの分析に使用した分を補給しながら行う)実施例1の方法に準拠して触媒の燃焼処理、四塩化炭素処理を行い、さらに 20
実施例1と同じ条件で反応を50時間行う。これらの操作を10回くり返した後に触媒を燃焼処理しハロゲン量の定量を行ったところ塩素0.65wt%およびフッ素0.39wt%であった。触媒活性も10回目の活性試験では反応5時間後の出口ガス中のi-C₄の濃度が30wt%となり新触媒と比べて低下が認められた。この触媒をC-1触媒とする。

C-1触媒のハロゲン化処理を次のように行った。C-1触媒を10φ流動床ハロゲン化装置に充てんして、水分200ppmを含んだ窒素を装置の下部より240ℓ/hrで流して触媒を流動させ、温度を340℃とする。そこへガス状フロン-11(CCl₂F)を5.9ml/minの流量で窒素に同伴させ12分間処理した。温度はハロゲンを同伴させると350℃となった。ハロゲン処理後の塩素は1.20wt% 35
およびフッ素0.59wt%であった。この触媒をC-2触媒とする。

C-2触媒を用いて1-ブテンの骨格異性化反応を行った。反応条件は実施例1と同様である。反応5hr後の出口ガス組成は<C₄4.7、C₄1.3、n-C₄25、i-C₄36.5、および>C₄5.0wt%で全く新触媒と同等の活性が得られた。



(19)

(11) Publication number:

02040379 A

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(51) Intl. Cl.: C07D401/04 C07D401/04 C07D401/04
C07D401/04 C07D401/14 C07D401/14
C07D409/14 C07D409/14 C07D471/04
C07D471/06 C07D471/16 C07D498/06
C07D513/04 C07D513/14

(21) Application number: 63189370

(22) Application date: 28.07.88

(30) Priority:

(43) Date of application publication: 09.02.90

(84) Designated contracting states:

(71) Applicant: WAKUNAGA PHARMACEUT CO LTD

(72) Inventor: YANAMI TAKASHI
YAZAKI AKIRA
INOUE SATOSHI
YAMAMOTO HITOSHI
YOKOMOTO MASAHARU
NOMIYAMA ATSUSHI
TAOKA KATSUKI
KOMIYAMA TETSUO

(74) Representative:

(54) NOVEL QUINOLONE
DERIVATIVE

(57) Abstract:

NEW MATERIAL:A compound

shown by formula I [R1 is cycloalkyl, alkyl, alkenyl, phenyl, aralkyl, etc.; R2 is H, SH or alkylthio; R3 is OH, OR12 (R12 is carboxy-protecting group), NH3, etc.; R4 is H, halogen, OH, alkoxy, alkyl, NH2, etc.; R5 is halogen, OH or alkoxy; R6-R11 is H, halogen, alkyl, aryl, aminoalkyl, etc.; m is 0 or 1; X is N or CY (Y is H, halogen, alkyl, etc.)].

EXAMPLE: 7-(3-Pyrrolin-1-yl)-1-cyclopropyl-6,8-difluoro-1,4-dihydro-4-oxoquinoline-3-carboxylic acid.

USE: An antibacterial agent having extremely strong antibacterial activity against not only Gram-positive bacteria but also Gram-positive bacteria.

PREPARATION: A compound shown by formula II is condensed with a 3-pyrroline shown by formula III or a 1,2,5,6-tetrahydropyridine derivative and optionally hydrolyzed to give a compound shown by formula I.

COPYRIGHT: (C)1990, JPO&Japio



